



TITLE:

金属アルキル化合物の熱分解

AUTHOR(S):

園, 欣彌

CITATION:

園, 欣彌. 金属アルキル化合物の熱分解. 物理化学の進歩 1944, 18(5): 93-102

ISSUE DATE:

1944-09-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46388>

RIGHT:

紹介

金属アルキル化合物の熱分解

園 欣 彌*

- | | |
|--|--|
| 1. 序 言
2. 熱分解反応の初期過程
3. 反応の均一性と反応次数
4. 反応生成物と生成遊離基の挙動 | 5. 熱分解に於ける添加物の影響
6. 分解反応の活性化熱
7. 結 語 |
|--|--|

1. 序 言

氣相に於ける反應機構の研究は、ある分子の分解を動力學的に研究する事により進歩したことは疑のない所である。そしてその試みは若干の比較的簡單なる炭化水素に就ては相當検討されてゐる。然し複雑なる構造の分子の分解を研究することが反應機構を知るためには有益と考へられて、炭素以外の第四屬元素即ち Si, Ge, Sn, Pb 及び Hg のアルキル化合物の熱分解の研究が報告されてゐるので、之に就て若干述べる。

分解の初期過程に於てアルキル基を分解せしめると考へられる化合物の分解は如何なる形式によるものであらうか。然しながら分解過程を動力學的に見た論文は比較的に少く、反應後の生成物の分析結果につき述べたものが主であるのは、實驗の困難なることに依るものであらう。

2. 熱分解反應の初期過程(遊離基生成)

普通簡單なる有機化合物(炭化水素、アルデハイド、ケトン)の分解反應は均一的であり、一分子反應であると Rice, Rampsberger¹⁾ は言つて居り、この説は Kassel²⁾ の數多の實驗で一應成功してゐる。パラフィン炭化水素では C-C 結合が先づ切れて遊離基を作り、之が相互に或は他の炭化水素分子と反應してオレフィン、パラフィン炭化水素を作るものと考へられてゐる。さて金属アルキル化合物の分解は先づアルキル基が遊離基として分離し、中心金属が反應管壁に沈積するものと考へられる。Geddes³⁾ は $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ の熱分解で Ge が管壁に附着するのを認め、Helm⁴⁾ は $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の場合に管壁に Si と C と思はれる煤狀の沈積物を得てゐる。また遊離基の検出を初めて行なつたのは Paneth 及び Hofeditz⁵⁾ である。彼らは水素氣流中で $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2$ を加熱分解せしめてメチル基の検出に成功した、即ち生じたメチル基は反應爐を出て各種の金属薄膜と反應して金属アルキル化合物を作り、爲に金属膜は消失したのである。Paneth らは金属アルキルの熱分解によりて得たメチル基、エチル基の消失は一次反應であり、その速度は水素、窒素などの遊離基を運ぶ瓦斯の性質や壓力には影響されずと言つて居り、その半減期は 0.006 秒としてゐる。そして Paneth 及び Herzfeld はかかる遊離基は主として器壁で結合し、僅かの分量が均一氣相中で結合するとしてゐる。Rice⁶⁾ は水銀アルキルを熱分

* 京都市國大學理學部物理化學部化學教室。

解して分解生成物をハロゲン化水銀と結合せしめアルキル水銀ハロゲン化物の結晶を得て、初めの水銀アルキルより遊離基が生ずることを確かめてゐる。

3. 反應の均一性並びに反應次數

Leermakers⁷⁾ は 245°, 260°, 275°C に於て $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ の分解を検討してゐるが恒容變化では終壓と初壓との比 P_f/P_i が P_i 13~52 mm Hg に於てかなり一定した値をとつてゐる。(第一表)

第一表 (275°C)

No.	P_i mm	P_f/P_i	$K \text{ uni} \times 10^4/\text{sec}$
8	52.7	2.06	22.1
9	41.1	1.99	21.8
10	36.1	2.00	23.1
7	20.8	1.87	21.6
16	19.0	2.04	21.6
33*	53.1	1.98	23.1
31*	39.1	2.08	23.5

* 反應管ヲ充填シタ場合.

$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ の分解が一次反應であるとして計算した速度恒數 $K \text{ uni}$ の値を求めてみると第二表の如くなる。

第二表 $P_i=19.0 \text{ mm}$, $P_f=38.8 \text{ mm}$, 275°C

$P \text{ total mm}$	$P_f - P_t \text{ mm}$	$t \text{ sec}$	$K \text{ uni} \times 10^4/\text{sec}$
21.5	17.3	60	—
23.3	15.5	110	22.0
24.9	13.9	155	24.2
27.1	11.7	231	22.6
29.9	8.9	382	18.1
33.1	5.7	594	21.0
38.8	0	∞	

$$\ln K \text{ uni} = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{P_f - P_{t_1}}{P_f - P_{t_2}}$$

即ち反應が75%終了する迄は $K \text{ uni}$ の値がほぼ一定となる。それ以後になると $K \text{ uni}$ の値が僅かに小さくなる。第一表の最後の行には各初壓に於ける平均の速度恒數を示したが、初壓の變化も速度恒數には變化ない。之より反應は一次で進むことがわかる。また第一表、實驗 No. 33, 31 は反應管にパイレックスの細管を充填して表面積を7.5倍にした結果であるが、不均一反應の速度が表面積に比例するとすれば、充填せざる場合の反應は96~97%の均一性を有するわけである。Geddes⁸⁾ も $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ の熱分解は98%均一次反應で進むと言つてゐる。Helm⁹⁾ は $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の熱分解に於て $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ の場合と同じく660~720°C の内で實驗をしてゐるが、分解が一次反應であるとしての速度恒數が反應が進むにつれ極く僅かに減少するが

大體一定の値を得、また一定温度では初圧が變化しても P_f/P_i 並びに速度恒数は一定である。然し初圧が 10 cm Hg 以下になると一次反應は嚴密には成立せず、非常に初圧が小さくなると二次反應としての速度恒数が接近した値をとるので、低圧では一次と二次との中間で進むことがわかる。Dull⁹⁾ は $Pb(C_6H_5)_4$ の熱分解に於て初圧が 13 cm より大なるときは一次反應で、反應管の表面積と容積との比を 40~50 倍にしても反應速度に變化はなく均一反應であるが、低圧では壁反應が起ると言つてゐる。Waring¹⁰⁾ は $Si(C_2H_5)_4$ の熱分解に於ける各初圧について P_f/P_i の値を測定し第一圖の如き結果を得た。

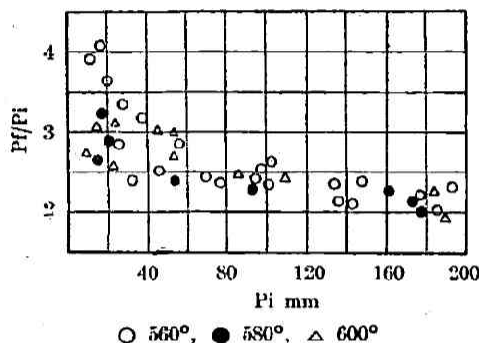


Fig. 1.

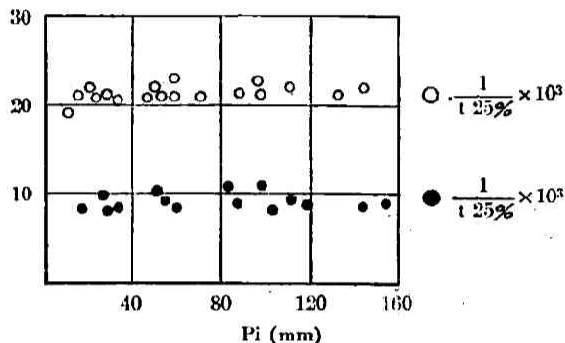


Fig. 2.

P_f/P_i の平均の値は 2.5 であるが、 P_i が小なるときはその値は大きくなつてゐる。然しながら反應温度によつては反應終結點が變らないことがわかる。Waring はなほ P_i が小なる時に P_f/P_i の値が増大することにつき反應機構と關聯して述べてゐるが後述することにする。次に表面積を増しても P_f/P_i の値は不變であり、一度 Si の沈積物が反應管壁に生じた場合にはその後この反應管を使用するも反應は均一であると言つてゐる。また分解反應中の壓力増加 ΔP と時間 t との關係が色々の初壓に對しその前半に於て一致することにより一次反應であり、また反應の壓の變化が 25%, 50% に達する時間の逆數を取つてみると第二圖に見る如く一致することより、分解反應は一次で進むことを示した。

4. 反應生成物と生成遊離基の變動

初期反應によつて生じた遊離基が如何に變化するかを見るためには壓力變化を見るだけでは不充分であり、反應生成物の分析が多くの實驗に於てなされてゐる。次に二三の例を述べる。

(i) $Si(CH_3)_4$

Helm¹¹⁾ らの實驗によれば、氣狀生成物は第三表の如くである。比較のために Bone 及び Coward¹²⁾ のエタンの熱分解のデータを併記した。

$Si(CH_3)_4$ の熱分解で生じたメチル基はエネルギーの高く反應性の大きなる爲に、メチル基 2 個が結合してエタンを作るかも知れぬが、かかる温度ではエタンは急速に分解することが知られてゐるからそれも僅かの内と考へられる。このことは $Si(CH_3)_4$ とエタンの氣狀分解生成物がよく一致してゐる事よりも推測せられる。

第三表 氣狀生成物の百分率

	温 度	C_2H_2	オレフィン	H_2	CH_4	C_2H_6
$Si(CH_3)_4$	659°C	0.75	1.5	39.2	58.4	0.0
	689	0.13	1.0	40.0	58.8	0.0
	689	0.52	0.0	39.1	60.4	0.0
C_2H_6	675	1.9	0.7	40.9	54.5	2.0
	810	0.5	0.75	34.1	65.65	0.0

(ii) $Si(C_2H_5)_4$

反應機構を知るためには時間的に分解の全域にわたつて生成物を分析しなければならない。

Waring¹⁰⁾ は $Si(C_2H_5)_4$ の熱分解に於て反應進行中隨時生成物の分析を行ひ第三圖の如き結果を得た。初期過程に於てまづエチル基と Si になり、次にエチル基がエチレンと水素原子に分れ、少量の高級オレフィンが生じ、さらに時間の経過と共にエチレンがメタンと炭素とに徐々に變化する。エチル基 2 個が結合してブタンが生成する様にも考へられるが 580°C ではブタンは認められてゐない。飽和炭化水素を取つて檢するに炭素数は平均 1 個であるから、メタンが唯一の安定生成物であることがわかる。分解は 25 分で完全に終り新しい反應管では Si の白い被膜が見られるが、實驗を繰り返すに従ひ炭素の粒子が着き黒く輝く様になる。反應の機構として次の如きが考へられる。

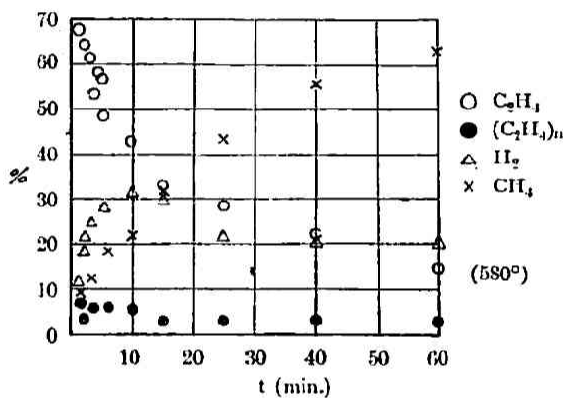
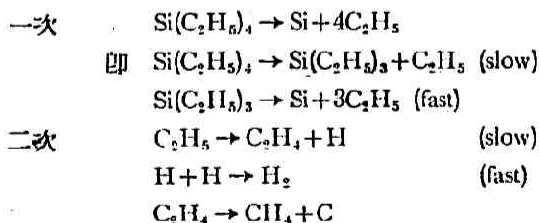


Fig. 3.



實測の壓力變化 (第一圖 P_f/P_i) と上の型式より考へられる壓力變化に差のあるのは生成する水素が反應管に吸着されるからであつて、之は反應時間の経過と共に水素の濃度の減少によつても明かである。また高温ではオレフィンが重合して氣相より消失することが考へられる。重合は高壓の時に起り易いものであるから、初壓の低いときに P_f/P_i の値が大になることもエチレンの重合を考へるとよく説明される。第一圖を $P_i=0$ に延長すると P_f/P_i の値は理論値とよく一致する。後述する Pb 化合物の分解に於ける遊離基の舉動と比較して、今の場合エタンやブタンが生成してゐないことは、エチル基が分解する反應と水素原子が均一三體衝突或

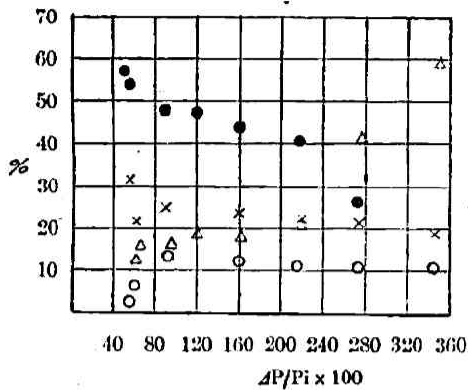
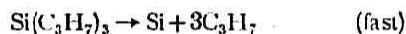
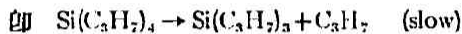
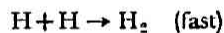
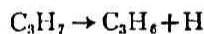


Fig. 4.



であることを示すものである。また $Si(C_2H_5)_4$ の場合に比較して水素の量が半分であるが、之はプロピル基の分解により生じた水素原子が再結合以外に消費せられることがわかる。一方初期過程が終つてからは水素の濃度が一定であり、エチレン濃度が殆んど変化せぬ事から第二次反応として



が考へられる。反応を繰り返して行ふと $Si(C_2H_5)_4$ の場合と同様に炭素の沈積が見られるから、 $C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C$ の反応も起るものである。

(iv) $Pb(C_6H_5)_4$ [フェニル基はアリル基なるも、特に述べるアリル化合物は他に報告されたのを見ない。]

Zartman 及び Adkins¹¹⁾ は $Pb(C_6H_5)_4$ の熱分解でデフェニルを得た事を報告してゐる。Dull 及び Simons¹²⁾ は分解温度が高くなるとデフェニルの生成が減る、即ち $250^\circ C$ に於ける収量を 100 とすれば $450^\circ C$ では 22 となる。之に反して高温ではベンゼン、パラデフェニルベンゼンが増すことを述べてゐる。

(v) $Pb(C_2H_5)_4$

Simons¹³⁾ らは $Pb(CH_3)_4$ の熱分解には反応管の壁で起る反応と均一氣相反應の二種があると言つてゐる。Meiner¹⁴⁾ は $Pb(C_2H_5)_4$ から分離したエチル基が相互に如何に変化して行くかを詳細に研究してゐる。流動法に依る一氣壓下の實驗例を第四表に載せる。反応管は窒素で満たし分解速度は一定に調節する。

之によるとブタンの濃度は不変であるが C_2H_6/C_2H_4 が低温では 4/1、高温では 2/3 となるが、エチレンの増大はエタン、ブタンの熱分解によるものとは思はれない¹⁵⁾、 C_2H_4/H_2 は各

ひは壁反應で水素分子になる反應が大部分を占めるものと考へられる。

(iii) $Si(C_3H_7)_4$

次に中心原子は同じ Si で配位基がエチル基からプロピル基に變つた時の分解に就て Waring の同様の實驗がある。

第四圖は $\Delta P/P_i$ の變化につれての反應生成物の百分率を示す。壓力増加の零の時は殆んど全部が高級オレフィンで就中ピロピレンである。之は初期過程として

第四表 生成物百分率

No.	3	5	1	4	2	6	7*
温度 (°C)	300	325	375	425	450	475	425
C ₂ H ₄	12.0	11.4	24.8	29.8	31.3	31.2	32.3
C ₂ H ₆	46.1	41.9	26.0	20.5	17.3	19.1	18.2
C ₃ H ₁₀	34.6	34.9	32.7	35.7	36.8	34.6	35.5
H ₂	5.8	8.1	11.4	11.1	12.4	12.1	12.5
C ₃ H ₈	1.6	3.7	5.1	3.2	2.2	3.0	1.5
液状物 H/C 比 (氣相)	1~2 2.66	1~2 2.65	— 2.56	— 2.53	— 2.52	— 2.52	— 2.53

* バイレックス管を充満し表面積を 10 倍にせしもの。

温度にわたり 2.5/1 である。即ち高温ではエタンよりエチレンを多く作る傾向があるが、之は二つの炭化水素の安定度と一致する。液状生成物は遊離エチル基に誘導されてエチレンが重合するからであり、重合は低温の方が起り易いから、低温ではエチレンが少い事実と一致する。また No. 7 の実験より反応管の表面積増加は反応過程には影響ない。次に氣状生成物の H/C は低温ではエチル基が他のエチル基又は Pb(C₂H₅)₄ 分子から水素原子を取ることを意味し、この事は低温ではエタンが多く氣状物中の炭素が少いことを示す。實際炭素は低温では反応管壁に附着してゐるのが見られる。375°C 以上ではこの事實は見られず H/C の値も 5/2 に近くなる。之は Simons⁽¹⁾ も Pb(CH₃)₄ の場合に認めてゐる。

静止法による結果を第五表に示す。

第五表

No.	A-1	A-2	A-3	A-4	B-9	C-7	A-3	A-6	A-9
反応管容量 (cc.)	110	110	110	103	~110	108	103	340	550
温度 (°C)	150	250	275	350	275	275	275	275	275
初壓 (mm)	345	360	410	442	807	478	410	141	88
C ₂ H ₄	37.8	9.2	5.1	36.2	6.0	6.8	5.9	11.2	14.2
C ₂ H ₆	45.8	47.3	44.8	19.4	55.8	44.8	44.8	29.2	24.1
C ₃ H ₁₀	13.6	38.7	44.2	31.4	32.4	41.8	44.2	51.4	52.2
H ₂	1.8	2.7	3.6	10.4	1.7	3.5	3.6	5.9	6.7
C ₃ H ₈	1.0	2.2	1.4	2.6	3.3	3.0	1.4	2.2	2.9
H/C 比(氣相)	2.54	2.64	2.65	2.50	2.73	2.63	2.65	2.55	2.56

温度が上るとエチレンが減少しブタンが増加する。但し 350°C ではエタンが減少しエチレン、水素が大になる。初壓が高い時にはエタンが多く、低い時にはブタンが増す。以上の二つの仕事より次の四つの反応型式が考へられる。

- I. C₂H₅ + H → C₂H₆
- II. 2C₂H₅ → C₄H₁₀
- III. 2C₂H₅ → 2C₂H₄ + H₂
- IV. 2C₂H₅ → C₂H₆ + C₂H₄

反応〔I〕は低温高圧で $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 分子の濃度が大なる時の反応である。次に $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ の値が 4/1 になることにより、すべてのエタンが反応〔III〕で出来るものではないことを示す。そして〔I〕は壁反応である。之は次の第六表より反応管を充填させるとエチレンは増さ

第 六 表

No.	C-7	C-8	C-5	C-1	C-3	C-4
反応管容積(cc.)	105	60	315	220	105	105
充 填 物	ナシ	アリ	ナシ	アリ	ナシ	ナシ
N_2 壓力(mm)25°C	—	—	—	—	251	283
温 度 (°C)	275	275	275	275	275	275
$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 初壓	500	661	192	230	487	397
C_2H_4	0.8	5.1	8.1	5.5	7.2	5.8
C_2H_6	44.8	55.1	36.7	44.4	51.9	48.8
C_4H_{10}	41.8	32.3	46.8	41.7	35.2	39.3
H_2	3.5	4.3	4.8	5.2	2.2	3.1
C_4H_8	3.0	2.5	3.0	3.2	3.4	3.1
H/C 比	2.63	2.70	2.61	2.65	2.66	2.65

ぬがエタンが増大することよりも明かである。〔I〕が起るのに都合のよい条件は $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ の大なる濃度と、その分解速度が遅いことである。その結果エチル基が他のエチル基と衝突するよりも $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 分子と衝突する機会が多いからである。例へば

低温, 分解速度小	— No. 3, No. 5	エタン	多
高圧	— B 9	エタン	多
高温, 分解速度大	— A-4	エタン	少
低圧	A-6, A-9	エタン	少

反応〔I〕の起る条件よりエチル基が反応中に生成する炭化水素よりも $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ から水素原子を取り出すことが考へられる。Simons¹¹⁾ は之と類似の現象を $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ の場合に見つけてゐる。即ちメチル基は低温では凝結相で壁で $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ と反応するが高温では気相でメチル基が相互に反応する方が多いと言つてゐる。然しこの説の確證は無い様であり反応〔I〕の起るか否かは、エチル基と $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ の濃度との相関関係によるものと言へよう。

反応〔II〕は2個のエチル基が結合してブタンを作るもので壁反応か三體衝突によるものであらう。Paneth はエチル基の大部分はブタンになると言つてゐるし、メチル基が2個結合してエタンを作る反応のあることを Simons¹¹⁾ からも述べてゐる。流動法によるブタンの収量は略一定であるが、静止法に於ては一定とならず、 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ の初圧の小なる時は反応〔II〕は起り易いが反応管の表面積が増すと起らなくなる。またブタンの分量が増すとエタンが減少し之の逆も成立する。反応〔I〕を促進する要素はいづれもエチル基の生成を抑へるから反応〔II〕を抑制することになる。然し流動法では高温の爲にエチル基が多量に生じるので反応〔II〕には變化がない。

反応〔III〕は流動法による結果をよく示してゐる。即ち $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ は 5/2 であることより〔III〕によつて出来るエチレンが80%を占めてゐる。Rice¹⁰⁾ は炭化水素の分解に於けるエネ

ルギー計算により $C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$ の可能なることを言つてゐる。之は前述の $Si(C_2H_5)_4$ の分解の場合にも現はれた。

エタンが反応〔I〕で生じ、エチレンが反応〔III〕で主に生ずるとすれば、反応〔IV〕は比較的少く、ただ実験 A-4 の如く高温で分解速度が大で、エチル基が一時に非常に多量になる時に起るものと考へられる。之は氣相で三重衝突により起るものと Rice は述べてゐる。

以上は炭化水素が分解して C-C の結合が切れて生じる遊離基は不均一に分配されてオレフィンとパラフィンとになるといふ者からの説に反對する結果を與へてゐる。

流動法で行なつた如く $400^\circ C$ 以上では表面積と容積の比を大にしても生成物の組成に影響はなかつたが、このことは反応が全く均一か、或は全く壁反応であるかのいずれかである。後者であるとすれば表面の増加は遊離基の反応速度には影響するが生成物の組成には影響せぬわけである。Paneth 並に Herzfeld⁽¹⁷⁾ の研究によれば、遊離基の反応は殆んど器壁で一部分が均一氣相反應で起る。それ故に反応〔I〕、〔II〕、〔III〕は壁反應で〔IV〕は氣相反應としてよい様である。

5. 熱分解に於ける添加物の影響

(i) H_2 , N_2 , He, Ne, Ar の影響

Geddes¹⁸⁾ は $Ge(C_2H_5)_4$ の熱分解に於て H_2 の添加は反應速度恒数の値には何等影響せず、また He, Ne, Ar, N_2 の如き不活性氣體も何等影響しないが、之に 0.1~0.2% の O_2 を混在した時には反應速度が増大することを認めてゐる。Leermakers に依れば $Pb(C_2H_5)_4$ の熱分解の際水素を添加しても影響はなく、また $Ge(C_2H_5)_4$ の熱分解に於て水素を添加した時もせぬ時も反應生成物中の水素の量は變化ない。前者では飽和炭化水素の量が増すが、大部分の不飽和炭化水素は残る。(第七表)

第七表

No.	1	2	3	4	5*	6*	7*
H_2	11.6	10.6	10.6	11.5	11.0	10.0	11.0
CH_4	12.2	9.9	7.5	9.5	14.8	15.5	15.0
C_2H_6	29.9	34.2	41.5	43.9	51.4	45.0	56.3
C_3H_8	10.3	8.6	3.3	2.9	4.0	5.4	0.0
C_2H_4	29.2	29.6	21.7	17.3	14.8	16.7	14.3
高級オレフィン	6.9	9.8	14.0	14.5	3.8	6.1	2.8

* $H_2=50$ cm. の添加シタ場合.

之は水素化現象は $Ge(C_2H_5)_4$ 分子の分解瞬間に起りその後の反應には影響しないことで、このことは反應速度恒数や壓力半増時間の不變なることよりも證せられる、この水素化の事實に就ては Pease¹⁹⁾ も $C_2H_4-H_2$ 混合氣中の Pb アルキル化合物の分解に於て同様の事を認めてゐる。Bonhoeffer¹⁹⁾ はエチル基と水素分子の反應は



であると言ひ、Taylor²⁰⁾ は



の起ることを述べてゐる。

(ii) CO_2 の影響

第 八 表

CO_2 (cm.)	$\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (cm.)	Kuni/sec
42.4	21.7	0.034
86.5	8.2	0.024
0	34.0	0.050

Geddes は第八表で見る如く反応速度恒数が CO_2 の分壓に比例して低下するのを見てゐる。之は活性化された $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 分子が CO_2 分子と衝突して失活せられる爲と考へられる。

(iii) NO の影響

600°C に於て NO がエタンの熱分解を著しく抑制することは Staveley, Hinshelwood²¹⁾ が言つてゐるが、NO 抑制の説に従へば連鎖を傳播する遊離基が NO と反応することにより除去せられるために起るといふことになる。それ故に金属アルキルの熱分解に於て NO が如何に影響するかを検べると之は遊離基の存在を知るのみならず、反応が連鎖反応か否かを知りうるわけである。Waring¹⁰⁾ は $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ の分解に於て NO の少量は殆んど影響せず大量の NO は前述の第二次反応を相當に抑制する。然し初期過程には殆んど影響がない。然し僅かではあるが抑制されるから、遊離基の存在が確證せられる。然し $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ と遊離基との反応は殆んど起つてゐない。即ち分解は連鎖反応ではないと述べてゐる。

(iv) C_2H_4 氣流中での分解

Taylor²⁰⁾ は $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ をエチレン氣流中で分解しエチレンの重合が起ることを述べてゐる。この機構としてエチル基より高級不飽和、飽和炭化水素基が出来るの例へば



でブチル基が出来るのではなくて、三體衝突で起るもの即ち



之にエチレンが附加して



と進むのであるとしてゐる。

また飽和炭化水素は



の如き壁反応でおこる。また遊離基とエチレンより高級オレフィンが次の如く生成すると考へられる。

6. 分解反應の活性化熱

反應速度測定とその反應時の絶對溫度とより活性化熱を求めると第九表の如くである。

第九表

	活性化熱 (cal)	最低分解溫度 (°C)
Pb(CH ₃) ₄		265
Pb(C ₂ H ₅) ₄	36,900	225
Ge(C ₂ H ₅) ₄	51,000	400
Si(CH ₃) ₄	78,800	650
Si(C ₂ H ₅) ₄	50,500	550
Si(C ₃ H ₇) ₄	46,000	—

之らの活性化熱は C—Pb, C—Ge, C—Si 結合の強さを示すものであると言へよう。C—C 結合は 71 kg. cal であるから金屬アルキル化合物の分解に於て之より結合力の弱い C—Pb, C—Si などがまづ切れるわけである。

7. 結 語

金屬アルキル化合物の熱分解は均一次反應で進み、連鎖反應ではない。初壓が小になると一次から外れてくる。氣狀分解生成物は分解して生ずる遊離基 2 個が結合して作る飽和炭化水素並びにその熱分解生成物と類似してゐる。分解した後の遊離基の反應には壁反應と氣相反應とがあり、數種の型に分類せられる。

文 獻

- 1) Rice, Rampsberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1617 (1927).
- 2) Kassel, "The kinetics of the homogeneous gas reaction" (1932).
- 3) Geddes & Mack, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4372 (1930).
- 4) Helm & Mack, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 60 (1937).
- 5) Paneth & Hofeditz, *Ber.*, **62**, 1335 (1929).
- 6) *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3529 (1932).
- 7) Leermakers, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4508 (1933).
- 8) Meinert, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 979 (1933).
- 9) Dull, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3898 (1933).
- 10) Waring, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 1142 (1940).
- 11) Zartman & Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3398 (1932).
- 12) Dull & Simons, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4328 (1933).
- 13) Bone & Coward, *J. Chem. Soc.*, **93**, 1206 (1908).
- 14) Simons, *J. phys. Chem.*, **36**, 939 (1932).
- 15) Hurd, "Pyrolysis of Carbon compounds" (1929).
- 16) Rice, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1692 (1931).
- 17) Paneth & Hershfeld, *Z. Elektrochem.*, **37**, 512 (1931).
- 18) Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1185 (1930).
- 19) Eonhoefer, *Z. physik. Chem.*, **159A**, 64 (1928).
- 20) Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1111 (1930).
- 21) Staveley & Ilinshelwood, *Proc. Roy. Soc.*, **A154**, 335 (1936); *ibid.*, **A162**, 557 (1937).